

516, 826

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Recd PCT/PTO

07 DEC 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年12月18日 (18.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/103806 A1

(51) 国際特許分類: B01D 53/56, 53/94, 53/86, 53/72

内 Kanagawa (JP). 荒川 秩 (ARAKAWA,Satoshi) [JP/JP]; 〒254-0013 神奈川県 平塚市 田村5181番地 日本バイオニクス株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越智幸史 (OCHI,Koshi) [JP/JP]; 〒254-0013 神奈川県 平塚市 田村5181番地 日本バイオニクス株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06127

(22) 国際出願日: 2003年5月16日 (16.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI,Tamotsu); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3丁目 25番 2号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6階 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-166672 2002年6月7日 (07.06.2002) JP

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本  
バイオニクス株式会社 (JAPAN PIONICS CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒105-0003 東京都 港区 西新橋1丁目1番3号  
Tokyo (JP).(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大塚 健二 (OHTSUKA, Kenji) [JP/JP]; 〒254-0013 神奈川県 平塚市 田  
村5181番地 日本バイオニクス株式会社 平塚研究所添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR CLARIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガスの浄化方法

(57) Abstract: A method for clarifying an exhaust gas, which comprises contacting an exhaust gas containing nitrogen oxides and/or an organic solvent with a clarifying agent containing a metal as a reducing component thereof and a metal oxide as an oxidizing component thereof or a clarifying agent containing a lower valent metal oxide as a reducing component thereof and a higher valent metal oxide as an oxidizing component thereof at a high temperature, checking the change of the constitution ratio of the reducing component and the oxidizing component associated with the reduction of the nitrogen oxides by the reducing component and/or the oxidative decomposition of the organic solvent by the oxidizing component, and supplying a gas for correction when the constitution ratio deviates from a predetermined control range, so as to maintain the constitution ratio within the control range during the clarification of the exhaust gas. The method allows the clarification of an exhaust gas containing nitrogen oxides and/or an organic solvent in a high concentration and in a wide range of variation, such as an exhaust gas from a semiconductor manufacturing process, at a relatively low temperature with a high decomposition rate with ease.

WO 03/103806 A1

(57) 要約: 本発明の排ガス浄化方法においては、窒素酸化物及び/または有機溶媒を含む排ガスを、還元性浄化剤成分として金属及び酸化性浄化剤成分として金属酸化物を含む浄化剤、または、還元性浄化剤成分として低次の金属酸化物及び酸化性浄化剤成分として高次の金属酸化物を含む浄化剤と加熱下で接触させる。還元性浄化剤成分による窒素酸化物の還元及び/または酸化性浄化剤成分による有機溶媒の酸化分解の進行に伴う還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら排ガスを浄化する。本発明の排ガス浄化方法により、半導体製造装置から排出されるような高濃度かつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び/または有機溶媒を含む排ガスを、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的に低い温度及び高い分解率で、容易に浄化できる。

## 明細書

## 排ガスの浄化方法

5 技術分野

本発明は、窒素酸化物及び／又は有機溶媒を含有する排ガスの浄化方法に関する。さらに詳細には、半導体製造工程から排出される高濃度でかつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び／又は有機溶媒を含有する排ガスの浄化方法に関する。

10 背景技術

近年、半導体分野においては、半導体メモリー用の酸化物系誘電体膜として、高誘電率を有しステップカバレッジ性が高いチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）膜、チタン酸ストロンチウムバリウム（B S T）膜、タンタル酸ビスマスストロンチウム（S B T）膜、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（P L Z T）膜等が用いられている。  
15 これらの誘電体膜の製造方法としては、基板が設置された半導体製造装置に、有機金属原料ガス及び酸化性ガスを供給し気相成長を行なうことにより製造する方法が知られている。例えばP Z T膜を製造する際には、P b 源としてP  
b (D P M)<sub>2</sub>等、Z r 源としてZ r (D P M)<sub>4</sub>等、T i 源としてT i (O i P  
r)<sub>2</sub> (D P M)<sub>2</sub>等を有機金属原料として用い、各々有機溶媒に溶解して気化器  
20 によりガス状にして使用するとともに、酸素、二酸化窒素等を酸化性ガスとして使用する。

前記のような半導体製造において、酸化性ガスとして二酸化窒素を用いる場合は、排ガスとして微量の有機金属化合物とともに、窒素酸化物及び有機溶媒が排出される。これらの排ガス成分のうち有機金属化合物は微量であり、常温の乾式  
25 净化あるいはコールドトラップ等の手段により容易に除去することが可能である。一方、排ガス中の窒素酸化物及び有機溶媒は、通常は数千～数万 p p mの高濃度であり、環境基準を大幅に越え人体や環境に極めて悪影響を与えるため、大気に放出するに先立ってこれらを含む排ガスを浄化する必要がある。

従来より、窒素酸化物を含む排ガスの浄化方法としては、湿式法、吸着法、無  
30 触媒還元法、接触還元法等がある。これらの浄化方法のうち、湿式法は、窒素酸

化物含有排ガスを直接、あるいは排ガス中の窒素酸化物を触媒で二酸化窒素に変換しアルカリ吸収液に吸収しやすくした後、アルカリ吸収液に吸収させて浄化する方法である。吸着法は、活性炭、ゼオライト等の吸着剤に排ガス中の窒素酸化物を物理的または化学的に吸着させて浄化する方法である。また、無触媒還元法  
5 は、一般的に、窒素酸化物含有排ガスにアンモニア等の還元性ガスを添加し、加熱下で窒素酸化物を窒素及び水に還元分解することにより浄化する方法である。また、接触還元法は、一般的に、窒素酸化物含有排ガスに、アンモニア、炭化水素等の還元性ガスを添加し、加熱下で金属または金属化合物からなる触媒と接触させて、窒素酸化物を窒素及び水に還元分解することにより浄化する方法であり、  
10 現在多く利用されている浄化方法である。

尚、有機溶媒を含む排ガスの浄化方法としては、プロパン等の可燃性ガスと、酸素または空気の火炎中に、有機溶媒含有排ガスを導入し、燃焼させることによる浄化方法、有機溶媒含有排ガスに酸素または空気を添加した後、貴金属または金属酸化物を無機担体に担持した触媒と加熱下で接触させて酸化分解する浄化方  
15 法等がある。

しかしながら、前述の窒素酸化物を含む排ガスの浄化方法のうち、湿式法による浄化方法は、NO<sub>2</sub>はアルカリ吸収液に吸収されるがNOは吸収されにくいため、実用上NOを触媒でNO<sub>2</sub>に変換する必要があり、装置が大型になるとともに、使用した吸収液の後処理等に手間がかかるという欠点があった。

20 また、吸着法による浄化方法は、浄化能力（吸着剤単位量当たりの窒素酸化物処理量）が小さいという問題点、処理条件によっては使用中にいったん吸着していた窒素酸化物が脱着する虞があるという問題点があった。

また、無触媒還元法による浄化方法は、排ガスの処理温度を1000°Cに近い高温にする必要があるとともに、窒素酸化物を窒素及び水に還元分解する分解率  
25 が50～60%程度で、前述のような半導体製造装置から排出される高濃度の窒素酸化物を含む排ガスの浄化には適さなかった。

接触還元法による浄化方法は、比較的に低い温度で窒素酸化物を還元分解することが可能で、しかも90%以上の分解率が得られる優れた浄化方法である。しかし、高濃度の窒素酸化物を含む排ガスを浄化する際、添加される還元性ガスの  
30 量が少ない場合は、窒素酸化物の分解が不充分となり許容濃度を超える窒素酸化

物が排出され、還元性ガスの量が多い場合は、一酸化炭素、炭化水素ガス等の有害ガスが排出されるので、半導体製造装置から排出される排ガスのように窒素酸化物の種類、濃度等の条件が大きく変動する排ガスに対しては、有害ガスを排出しないようにコントロールすることが難しかった。さらに、このような窒素酸化物とともに有機溶媒が排ガスに含まれる場合は、有害ガスの排出を防止するためのコントロールがより困難であった。

### 発明の開示

従って、本発明が解決しようとする課題は、半導体製造装置から排出されるような高濃度でかつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び／又は有機溶媒を含む排ガスを、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的に低い温度及び高い分解率で、容易に浄化できる浄化方法を提供することである。

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、窒素酸化物及び／又は有機溶媒を含む排ガスを、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、あるいは低次（低原子価）の金属酸化物及び高次（高原子価）の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、窒素酸化物を還元し有機溶媒を酸化分解して浄化するとともに、これらの酸化還元反応により増減して偏った浄化剤の構成成分の構成比を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給して、前記浄化剤の構成成分の構成比を管理範囲に修復しながら浄化することにより、排ガスが高濃度の窒素酸化物、有機溶媒を含む場合であっても、時間の経過とともに窒素酸化物、有機溶媒の濃度が大きく変動する場合であっても、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的に低い温度及び高い分解率で、容易にこれらの窒素酸化物、有機溶媒を含む排ガスを浄化できることを見い出し本発明の排ガスの浄化方法に到達した。

すなわち本発明は、窒素酸化物及び／又は有機溶媒を含む排ガスを、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、金属による窒素酸化物の還元及び／又は金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による金属と金属酸化物の構成比の変化を検知し前記構成比が予

め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法である。

- また、本発明は、窒素酸化物及び／又は有機溶媒を含む排ガスを、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、  
5 低次の金属酸化物による窒素酸化物の還元及び／又は高次の金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による低次の金属酸化物と高次の金属酸化物の構成比の変化を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法である。
- 10 また、本発明は、窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる2種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、金属による窒素酸化物の還元及び金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による金属と金属酸化物の構成比の変化を検  
15 知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法でもある。

- さらに、本発明は、窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる2種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、低次の金属酸化物による窒素酸化物の還元及び高次の金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による低次の金属酸化物と高次の金属酸化物の構成比の変化を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範  
25 囲に修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法でもある。

#### 図面の簡単な説明

- 図1A～1Dは、本発明の排ガス浄化方法に用いられる浄化筒の例を示す断面  
30 図であり、還元性排ガスを導入した場合に時間の経過とともに図1Aから図1D

へと浄化剤成分が変化する状態を示す。

図2A～2Dは、本発明の排ガス浄化方法に用いられる浄化筒の例を示す断面図であり、酸化性排ガスを導入した場合に時間の経過とともに図2Aから図2Dへと浄化剤成分が変化する状態を示す。

5 図3は、本発明の排ガス浄化方法を実施するための浄化システムの例を示す構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の排ガスの浄化方法は、窒素、ヘリウム、アルゴン等のガス中に、窒素  
10 酸化物、有機溶媒、または窒素酸化物及び有機溶媒を含有するガスの浄化に適用される。

本発明の排ガスの浄化方法は、窒素酸化物及び／又は有機溶媒を含む排ガスを、還元性浄化剤成分として金属及び酸化性浄化剤成分として金属酸化物を含む浄化剤、または、還元性浄化剤成分として低次の金属酸化物及び酸化性浄化剤成分と  
15 して高次の金属酸化物を含む浄化剤と加熱下で接触させて、還元性浄化剤成分による窒素酸化物の還元及び／又は酸化性浄化剤成分による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、酸化還元反応による還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら排ガスを浄化する方法である。

20 また、本発明の排ガスの浄化方法は、窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる2種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、還元性浄化剤成分として金属及び酸化性浄化剤成分として金属酸化物を含む浄化剤、または、還元性浄化剤成分として低次の金属酸化物及び酸化性浄化剤成分として高次の金属酸化物を含む浄化剤と加熱下  
25 で接触させて、還元性浄化剤成分による窒素酸化物の還元及び酸化性浄化剤成分による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、酸化還元反応による還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら排ガスを浄化する方法でもある。

30 本発明における浄化対象ガスである窒素酸化物は、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $N_2O_3$ 、 $N$

O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、またはNO<sub>3</sub>である。また、本発明における浄化対象ガスである有機溶媒は、半導体膜の原料として用いられる固体有機金属原料を溶解するための有機溶媒であり、通常は常圧（約1気圧）で40°C～140°Cの沸点温度を有するものである。このような有機溶媒としては、プロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール；アセトン、エチルメチルケトン、イソプロピルメチルケトン、イソブチルメチルケトン等のケトン；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル；ヘキサン、10 ヘプタン、オクタン等の炭化水素等を例示することができる。

本発明の排ガスの浄化方法に使用される浄化剤は、還元性浄化剤成分として金属及び酸化性浄化剤成分として金属酸化物を含む浄化剤、または還元性浄化剤成分として低次の金属酸化物及び酸化性浄化剤成分として高次の金属酸化物を含む浄化剤である。本発明において、低次の金属酸化物は、浄化対象ガスを浄化処理する際の温度圧力条件で、窒素酸化物を還元することができる金属酸化物であり、高次の金属酸化物は、浄化対象ガスを浄化処理する際の温度圧力条件で、有機溶媒を酸化分解できる金属酸化物である。これらの浄化剤成分の組合せとしては、例えば金属及び金属酸化物の場合、Cu及びCuO、Ni及びNiO、Ru及びRuO<sub>2</sub>、または、Ag及びAg<sub>2</sub>O、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の場合、MnO及びMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO及びCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>及びMoO<sub>3</sub>、または、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCeO<sub>2</sub>を挙げることができる。

尚、浄化剤成分は、浄化対象ガスを浄化処理する際に、金属、金属酸化物、低次の金属酸化物、または高次の金属酸化物の状態であればよく、原材料としては25 金属の水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等の化合物を用いることもできる。これらの金属及び金属酸化物、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物は、浄化能力を長時間保持できる点で、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカアルミナ、珪藻土等の無機質担体に担持して使用することが好ましい。また、浄化剤の比表面積は、通常は10～400m<sup>2</sup>/gである。

30 本発明の排ガスの浄化方法に使用される金属を金属酸化物に変換する補正ガス、

- または低次の金属酸化物を高次の金属酸化物に変換する補正ガスとしては、金属、低次の金属酸化物を酸化することができる酸化性ガスであれば特に制限されることはないが、通常は酸素、空気が使用される。また、本発明の排ガスの浄化方法に使用される金属酸化物を金属に変換する補正ガス、または高次の金属酸化物を低次の金属酸化物に変換する補正ガスとしては、金属酸化物、高次の金属酸化物を還元することができる還元性ガスであれば特に制限されることはないが、通常は水素；プロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール；アセトン、エチルメチルケトン、イソブロピルメチルケトン、イソブチルメチルケトン等のケトン；酢酸エチル、酢酸ブロピル、酢酸ブチル等のエステル；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素等が使用される。但し、これらは浄化処理する際の温度圧力条件で気体であることが必要である。
- 本発明において浄化対象となる排ガスは、通常は窒素酸化物及び有機溶媒を含有する還元性排ガス、窒素酸化物及び有機溶媒を含有する酸化性排ガス、有機溶媒を含有する還元性排ガス、窒素酸化物を含有する酸化性排ガスのいずれかの排ガスである。本発明の浄化方法は、窒素酸化物を100～50000 ppm及び／又は有機溶媒を100～5000 ppm含有する排ガスの浄化に特に有効である。尚、本発明において、還元性排ガスとは、化学当量的に還元性ガスが酸化性ガスよりも多く含まれる排ガスを示し、酸化性排ガスとは、化学当量的に酸化性ガスが還元性ガスよりも多く含まれる排ガスを示すものである。
- 次に、本発明の排ガスの浄化方法を、図1乃至図3に基づいて詳細に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。
- 図1及び図2は、本発明の排ガスの浄化方法に用いられる浄化筒の例を示す断面図であり、各々還元性排ガス、酸化性排ガスを導入した場合に時間の経過とともに（A）から（D）へ浄化剤成分が変化する状態を示すものである。また、図1及び図2は、浄化剤成分の構成比の変化をガス分析により検知する方式の浄化筒の例を示すものである。図3は、図1または図2に示す浄化筒を用いた排ガス浄化システムの例を示す構成図である。

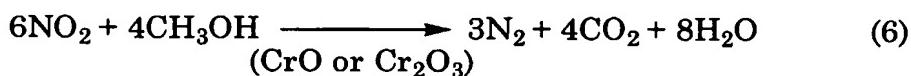
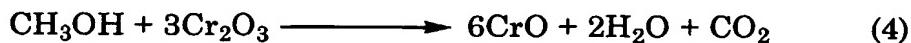
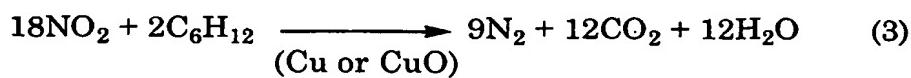
以下、本発明の排ガスの浄化方法について、有効成分として金属及び金属酸化物を含む浄化剤を用いた場合を主として説明するが、有効成分として低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を含む浄化剤を用いた場合も同様である。

本発明において、還元性排ガスを浄化する場合、すなわち窒素酸化物及び有機溶媒を含む還元性排ガス、あるいは有機溶媒を含む還元性排ガスを浄化する場合、  
5 浄化処理を行なう前に、図1Aに示すように金属酸化物（または高次の金属酸化物）1が、金属（または低次の金属酸化物）2よりも多くなるように充填することが好ましい。浄化剤をヒーター4により加熱し、温度センサー5により所定の温度に達したことを確認した後、窒素酸化物及び有機溶媒を含む還元性排ガスを  
10 浄化筒に導入すると、窒素酸化物が金属（または低次の金属酸化物）2により還元され、有機溶媒が金属酸化物（または高次の金属酸化物）1により酸化分解されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）1が減少し金属（または低次の金属酸化物）2が増加する。また、浄化剤を所定の温度に加熱した後、有機溶媒を含む還元性排ガスを浄化筒に導入すると、有機溶媒が金属酸化物（または高  
15 次の金属酸化物）1により酸化分解されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）1が減少し金属（または低次の金属酸化物）2が増加する。

例えば、二酸化窒素及びシクロヘキサンを含む還元性排ガスを、Cu及びCuOからなる浄化剤と加熱下で接触させると、式1～式3の反応が起こると推測され、排ガスが浄化処理されて浄化筒の排出口からはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>が排出されるが、排ガスには化学当量的に還元性ガスが酸化性ガスよりも多く含まれるので、時間の経過とともにCuOが減少しCuが増加する。  
20

また、例えば、二酸化窒素及びメタノールを含む還元性排ガスを、CrO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる浄化剤と加熱下で接触させると、式4～式6の反応が起こると推測される。

25 その他の金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、または、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤を用いた場合の酸化還元反応は、これらに準じた反応であると推測される。



従って、還元性排ガスをそのまま継続して浄化すると、浄化剤の構成は図 1 B  
 5 及び図 1 C に示すような構成を経て、図 1 D に示すような構成になり、排出口から  
 らは CO 等の有害な還元性ガスが排出されるようになる。そのため、還元性排ガ  
 斯 10 ガスを浄化する場合は、例えば図 1 に示すようにガスサンプリングのための配管 3  
 を設けてガスを採取、分析し、還元性ガスが検出された際、すなわち浄化剤の構  
 成が図 1 C に示すような構成となった際に、排ガスの導入を中止して酸化性の補  
 正ガスのみを浄化筒に供給するか、あるいは排ガスとともに酸化性の補正ガスを  
 浄化筒に供給することにより金属（または低次の金属酸化物）2 を酸化して、図  
 1 A に示すような構成に修復される。本発明においては、このような浄化サイク  
 ルを繰返すことにより、長時間にわたり連続して浄化処理することが可能である。  
 尚、本発明に使用される浄化剤としては、酸化及び還元を繰返しても劣化あるい  
 15 は浄化能力の低下が極めて少ない点で銅及び酸化銅を無機質担体に担持させたも  
 のを用いることが好ましい。

また、本発明においては、浄化剤成分の構成比の変化を、前記のようなガスサ  
 ンプリングにより検知する以外に、例えば還元性ガスにより変色する検知剤を、  
 浄化剤の下流層、浄化剤の下流側配管、または浄化剤の下流層に設けたバイパス  
 20 管に充填することにより検知することができる。また、浄化剤の電気抵抗の変化  
 を測定することにより検知することもできる。さらに、排ガスの処理量からの計  
 算により検知することもできる。

有機溶媒を含む還元性排ガス、または窒素酸化物及び有機溶媒を含む還元性排

ガスを浄化する場合、いずれの浄化剤を用いた浄化方法においても、金属（または低次の金属酸化物）及び金属酸化物（または高次の金属酸化物）の構成比の管理範囲が、これらのモル比で $5 / 95 \sim 95 / 5$ の範囲内に設定されることが好ましい。

5 本発明において、酸化性排ガスを浄化する場合、すなわち窒素酸化物及び有機溶媒を含む酸化性排ガス、あるいは窒素酸化物を含む酸化性排ガスを浄化する場合、浄化処理を行なう前に、図2Aに示すように金属（または低次の金属酸化物）2が金属酸化物（または高次の金属酸化物）1よりも多くなるように充填することが好ましい。浄化剤をヒーター4により加熱し、温度センサー5により所定の  
10 温度に達したことを確認した後、窒素酸化物及び有機溶媒を含む酸化性排ガスを浄化筒に導入すると、窒素酸化物が金属（または低次の金属酸化物）2により還元され、有機溶媒が金属酸化物（または高次の金属酸化物）1により酸化分解されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）1が増加し金属（または低次の金属酸化物）2が減少する。また、浄化剤を所定の温度に加熱した後、窒  
15 素酸化物を含む酸化性排ガスを浄化筒に導入すると、窒素酸化物が金属（または低次の金属酸化物）2により還元されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）1が増加し金属（または低次の金属酸化物）2が減少する。

例えば、二酸化窒素及びシクロヘキサンを含む酸化性排ガスを、酸化銅及び金属銅からなる浄化剤と加熱下で接触させると、前述の式1～式3の反応が起こると推測され、排ガスが浄化処理されて浄化筒の排出口からはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>が排出されるが、排ガスには化学当量的に酸化性ガスが還元性ガスよりも多く含まれるので、時間の経過とともに酸化銅が増加し金属銅が減少する。また、二酸化窒素を含む酸化性排ガスを、酸化銅及び金属銅からなる浄化剤と加熱下で接触させると、前述の式2の反応が起こると推測され、時間の経過とともに酸化銅が  
25 増加し金属銅が減少する。

従って、酸化性排ガスをそのまま継続して浄化すると、浄化剤の構成は図2B及び図2Cに示すような構成を経て、図2Dに示すような構成になり、排出口からは有害な窒素酸化物が排出されるようになる。そのため、酸化性排ガスを浄化する場合も、例えば図2に示すようにガスサンプリングのための配管3を設けて  
30 ガスを採取、分析し、窒素酸化物が検出された際、すなわち浄化剤の構成が図2

Cに示すような構成となった際に、排ガスの導入を中止して還元性の補正ガスのみを浄化筒に供給するか、あるいは排ガスとともに還元性の補正ガスを浄化筒に供給することにより金属酸化物（高次の金属酸化物）1を還元して、図2Aに示すような構成に修復される。本発明においては、このような浄化サイクルを繰返すことにより、長時間にわたり連続して浄化処理することが可能である。

また、酸化性排ガスの浄化処理においても、浄化剤成分の構成比の変化を、前記のようなガスサンプリングにより検知する以外に、検知剤による検知、浄化剤の電気抵抗の変化を測定することによる検知、排ガスの処理量からの計算による検知等が可能である。また、いずれの浄化剤を用いた浄化方法においても、金属<sup>10</sup>（または低次の金属酸化物）及び金属酸化物（または高次の金属酸化物）の構成比の管理範囲が、これらのモル比で5／95～95／5の範囲内に設定されることが好ましい。

尚、本発明の浄化方法においては、還元性排ガス及び酸化性排ガスのいずれについても、排ガスの導入速度は、通常10～100000ml/min、好ましくは100～1000ml/min（25°C、1気圧）である。浄化剤と排ガスとの接触温度は、通常は100～800°C、好ましくは200～700°Cである。補正ガスの供給速度は通常10～5000ml/min、好ましくは50～2000ml/min（25°C、1気圧）である。また、浄化の際の圧力については特に制限はなく、通常は常圧で行なわれるが、1KPaのような減圧下乃至<sup>15</sup>200KPaのような加圧下で操作することも可能である。また、本発明の浄化方法における窒素酸化物、有機溶媒の分解率は99.9%以上である。

本発明の浄化方法においては、前述のような窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる2種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、金属及び金属酸化物を有効成分として<sup>20</sup>含む浄化剤、または低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤が充填された浄化筒に導入し、前述と同様にして浄化剤成分の構成比の変化を検知し、補正ガスを供給して浄化剤成分の構成比を管理範囲に修復しながら<sup>25</sup>浄化することが可能である。このような浄化方法においても、浄化剤成分の構成比の変化を、ガスサンプリング、検知剤、浄化剤の電気抵抗の測定、排ガスの<sup>30</sup>処理量からの計算等により検知することができる。但し、排ガスの種類が頻繁に

替ったり、窒素酸化物、有機溶媒の濃度が短時間で大きく変動する排ガスについては、排ガスの処理量からの計算による検知以外の方法で行なうことが好ましい。

本発明の排ガス浄化方法を実施するための浄化システムの一例を図3に示す。半導体製造装置などからの排ガスは、排ガス導入ライン6から熱交換機8を経て  
5 净化剤が充填された浄化筒9へ導入される。浄化温度は、温度制御器10により適正範囲に維持される。ガスサンプリング管3によりガスを採取し、分析することにより浄化剤成分の構成比の変化を検知し、構成比が管理範囲を逸脱した場合には補正ガスを補正ガス導入ライン7から供給して、構成比が管理範囲内になる  
10 ようにする。浄化されたガスは、排出ライン11、冷却器12及びプロワー13を経て浄化システム外へ導かれる。

本発明の浄化方法は、以上のように浄化剤成分として、金属及び金属酸化物、または、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物が用いられ、これらの構成比が予め設定された管理範囲内に保持されているので、例えば排ガス中の窒素酸化物、有機溶媒の濃度が大きく変動しても、浄化剤の構成比が管理範囲を外れて窒素酸化物あるいは還元性ガス等の有害ガスが排出されるようになるまでには時間に余裕があり、有害ガスの排出を防止するためのコントロールを容易に行なうことができる。  
15

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

## 20 実施例 1

### (浄化剤の調製)

濃度28wt%の市販のアンモニア水溶液400mlに、市販の蟻酸銅(II)500gを溶解させた溶液を、市販の粒径2~3mm、比表面積200m<sup>2</sup>/gの球状アルミナ900gに含浸させた後、この球状アルミナを乾燥し、500°Cの温度で2時間焼成した。得られた球状アルミナに、再度アンモニア水溶液に蟻酸銅(II)を溶解させた溶液を含浸させた後、乾燥、焼成して20wt%のCuOが球状アルミナに担持された浄化剤を調製した。  
25

### (浄化試験)

前記の浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径16.4mmのSUS31  
30 6L製の浄化筒に、浄化剤層の下から1/10の位置にガスサンプリング管が設

定されるように充填した（充填長：200mm、浄化剤のCu及びCuOの管理範囲：10／90～90／10）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500℃に加熱し水素を流通させて、CuOの還元処理を行った後、乾燥窒素中に1000ppmのNO<sub>2</sub>を含有する酸化性ガス、及び乾燥窒素中に10000ppmのNO<sub>2</sub>を5含有する酸化性ガスを、1000ml/min（25℃、常圧）の流量で、交互に5分間隔で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管（ガステック社製、検知下限0.1ppm）を用いて、窒素酸化物が検出されるまでの時間（有効処理時間）を測定し、浄化剤1L（リットル）当たりに対するNO<sub>2</sub>の除去量（L）（浄化能力）を求めた。その10結果を表1に示す。

（浄化剤の構成比の修復、及び2回目以降の浄化試験）

浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検知された直後、NO<sub>2</sub>と共に過剰のC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHを補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検出されるまでC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHの供給を継続した。その後、補正15ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。その結果を表1に示す。

以上のような浄化試験をさらに3回繰り返して行なった結果を表1に示す。

尚、浄化試験中、浄化筒の排出口から排出されるガスについても一部をサンプリングし、ガス検知管を用いて有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）の検知20を行なったが、有害ガスは検出されなかった。

## 実施例2

（浄化試験）

実施例1と同様にして調製した浄化剤を、内径16.4mmのSUS316L製の浄化筒に充填し、浄化剤層の下から1／5の位置の浄化剤中に2個の電極端子を設定した（充填長：200mm、浄化剤のCu及びCuOの管理範囲：20／80～80／20）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500℃に加熱した後、乾燥窒素中に3000ppmのC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>を含有する還元性ガスを、1000ml/min（25℃、常圧）の流量で流通させた。この間、前記2個の電極端子に電圧をかけて浄化剤の電気抵抗を測定し、これが急激に小さくなるまでの時間（有効処理時間）を測定して、浄化剤1L（リットル）当たりに対するC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>の除30去量（L）（浄化能力）を求めた。

去量（L）（浄化能力）を求めた。その結果を表1に示す。

(浄化剤の構成比の修復、及び2回目以降の浄化試験)

5 浄化剤の抵抗が急激に小さくなつた直後、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>と共に過剰の酸素を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化剤の抵抗が急激に大きくなるまで酸素の供給を継続した。その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なつた。その結果を表1に示す。

以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なつた結果を表1に示す。

尚、浄化試験中、浄化筒の排出口から排出されるガスについても一部をサンプリングし、ガス検知管を用いて有害ガス（還元性ガス）の検知を行なつたが、有10 害ガスは検出されなかつた。

実施例3

実施例1の浄化試験におけるNO<sub>2</sub>を含有する酸化性ガスを、NOを含有する酸化性ガスに替えたほかは実施例1と同様に浄化試験を行なつた。その結果を表1に示す。

15 尚、浄化試験中、浄化筒の排出口から排出されるガスについても一部をサンプリングし、ガス検知管を用いて有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）の検知を行なつたが、有害ガスは検出されなかつた。

尚、表1に示すように、本発明の浄化方法においては、浄化サイクルを繰返し行なつても再現性よく浄化剤の浄化能力値（L/L剤）が得られる。従つて、浄20 化筒の排出口から排出されるガスの分析等を実施せずに、排ガスの処理量からの計算のみにより浄化処理をすることもできる。

表1

	処理対象 ガス	浄化能力（L/L剤）				
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
実施例1	NO <sub>2</sub>	20(時間:139分)	19	20	20	20
実施例2	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2.0(時間:23分)	2.1	2.0	2.0	2.1
実施例3	NO	20(時間:282分)	20	19	20	20

#### 実施例 4

##### (浄化剤の調製)

- 水 500 ml に、市販の酸化クロム (VI) 500 g を溶解させた溶液を、市販の径 2 ~ 3 mm、比表面積 200 m<sup>2</sup> / g の球状アルミナ 800 g に含浸させた。  
5 次にこの球状アルミナを乾燥した後、500 °C の温度で 2 時間焼成し、さらに還元処理して 20 wt % の CrO が球状アルミナに担持された浄化剤を調製した。

##### (浄化試験)

- 前記の浄化剤を、内径 4.0 mm のバイパス管を有する内径 16.4 mm の SUS 316 L 製の浄化筒に、浄化剤層の下から 1/10 の位置にバイパス管の入口が設定されるように充填した（充填長：200 mm、浄化剤の CrO 及び Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の管理範囲：10/90 ~ 90/10）。尚、バイパス管に導入されたガスは、浄化筒の後段で浄化筒から排出されるガスと合流するように設定した。また、バイパス管はセラミック製の透明部を有するものである。次に、バイパス管の透明部に窒素酸化物により変色する検知剤を充填し、浄化筒の浄化剤の温度を 50  
15 0 °C に加熱した後、乾燥窒素中に 10000 ppm の NO<sub>2</sub> を含有する酸化性ガスを、1000 ml / min (25 °C、常圧) の流量で流通させた。この間、バイパス管の検知剤を観察し、検知剤が変色することにより窒素酸化物が検出されるまでの時間（有効処理時間）を測定し、浄化剤 1 L (リットル) 当たりに対する NO<sub>2</sub> の除去量 (L) (浄化能力) を求めた。その結果、8.2 L / L 剤であった。  
20

#### 実施例 5

- 実施例 1 と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径 16.4 mm の SUS 316 L 製の浄化筒に、浄化剤層の下から 1/10 の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した（充填長：200 mm、浄化剤の Cu 及び CuO の管理範囲：10/90 ~ 90/10）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を 500 °C に加熱した後、乾燥窒素中に 10000 ppm の NO<sub>2</sub> 及び 2000 ppm の C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> を含有する還元性ガスを、1000 ml / min (25 °C、常圧) の流量で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管（ガステック社製、検知下限 1.0 ppm）を用いて、還元性ガスが検出されるまでの時間を測定した結果、91 分であった。  
30

浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検知された直後、NO<sub>2</sub>及びC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>と共に過剰の酸素を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検出されるまで酸素の供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。

- 5 以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）が検出されなかつた。

#### 実施例6

実施例1と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径1

- 10 6. 4 mmのSUS316L製の浄化筒に、浄化剤層の下から1/10の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した（充填長：200 mm、浄化剤のCu及びCuOの管理範囲：10/90～90/10）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500°Cに加熱した後、乾燥窒素中に10000 ppmのNO<sub>2</sub>を含有する酸化性ガス、及び乾燥窒素中に2000 ppmのC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>を含有する還元性  
15 ガスを、1000 ml/min（25°C、常圧）の流量で、交互に10分間隔で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管（ガステック社製、検知下限1.0 ppm）を用いて、還元性ガスが検出されるまでの時間を測定した結果、178分であった。

浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検知された直後、NO<sub>2</sub>及びC<sub>6</sub>

- 20 H<sub>12</sub>と共に過剰の酸素を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検出されるまで酸素の供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。

- 以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）が検出されなかつた。

#### 実施例7

実施例4と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径1

6. 4 mmのSUS316L製の浄化筒に、浄化剤層の下から1/10の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した（充填長：200 mm、浄化剤のCrO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の管理範囲：10/90～90/10）。次に、浄化筒の

5 净化剤の温度を500°Cに加熱した後、乾燥窒素中に10000 ppmのNO<sub>2</sub>及び500 ppmのC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>を含有する酸化性ガスを、1000 ml/min(25°C、常圧)の流量で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管(ガステック社製、検知下限0.1 ppm)を用いて、窒素酸化物が検出されるまでの時間を測定した結果、52分であった。

10 浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検知された直後、NO<sub>2</sub>及びC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>と共に過剰のC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHを補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検出されるまでC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHの供給を継続した。

15 その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス(窒素酸化物または還元性ガス)が検出されなかつた。

#### 実施例8

20 実施例4と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径1.6.4 mmのSUS316L製の浄化筒に、浄化剤層の下から1/10の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した(充填長: 200 mm、浄化剤のCrO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の管理範囲: 10/90~90/10)。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500°Cに加熱した後、乾燥窒素中に10000 ppmのNO<sub>2</sub>を含有する酸化性ガス、及び乾燥窒素中に500 ppmのC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>を含有する還元性ガスを、1000 ml/min(25°C、常圧)の流量で、交互に10分間隔で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管(ガステック社製、検知下限0.1 ppm)を用いて、窒素酸化物が検出されるまでの時間を測定した結果、100分であった。

25 浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検知された直後、NO<sub>2</sub>及びC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>と共に過剰のC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHを補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検出されるまでC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHの供給を継続した。

30 その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス(窒素酸化物または還元性ガス)が検出されなかつた。

た。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の排ガスの浄化方法により、半導体製造装置から排出されるような高濃度でかつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的に低い温度及び高い分解率で、容易に浄化することが可能となった。

## 請 求 の 範 囲

- 1 窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、還元性浄化剤成分として金属及び酸化性浄化剤成分として金属酸化物を含む浄化剤、または、還元性浄化剤成分として低次の金属酸化物及び酸化性浄化剤成分として高次の金属酸化物を含む浄化剤と加熱下で接触させて、還元性浄化剤成分による窒素酸化物の還元及び／又は酸化性浄化剤成分による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法。
- 2 窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる2種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、還元性浄化剤成分として金属及び酸化性浄化剤成分として金属酸化物を含む浄化剤、または、還元性浄化剤成分として低次の金属酸化物及び酸化性浄化剤成分として高次の金属酸化物を含む浄化剤と加熱下で接触させて、還元性浄化剤成分による窒素酸化物の還元及び酸化性浄化剤成分による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を検知し、前記構成比が予め設定した管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、前記構成比を管理範囲に修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法。
- 3 還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を、該浄化剤を通過したガスまたは該浄化剤の下流層からサンプリングしたガスを分析し、窒素酸化物または還元性ガスを検出することにより検知する請求項1または2に記載の排ガスの浄化方法。
- 4 還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を、該浄化剤の下流層に充填した検知剤、該浄化剤の下流側配管に充填した検知剤、または該浄化剤の下流層に設けたバイパス管に充填した検知剤の変色により検知する請求項1または2に記載の排ガスの浄化方法。
- 5 還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を、該浄化剤の電気抵

抗の変化により検知する請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

6 還元性浄化剤成分と酸化性浄化剤成分の構成比の変化を、排ガスの処理量からの計算により検知する請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

7 有機溶媒が、常圧で 40 °C ~ 140 °C の沸点温度を有するエーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、及び炭化水素類から選ばれる一種以上である請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

8 金属を金属酸化物に変換する補正ガスが、酸素または空気である請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

9 低次の金属酸化物を高次の金属酸化物に変換する補正ガスが、酸素または空気である請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

10 金属酸化物を金属に変換する補正ガスが、水素、エーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、または炭化水素類である請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

11 高次の金属酸化物を低次の金属酸化物に変換する補正ガスが、水素、エーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、または炭化水素類である請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

12 金属及び金属酸化物の構成比の管理範囲が、これらのモル比で 5 / 95 ~ 95 / 5 の範囲内に設定される請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

13 低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比の管理範囲が、これらのモル比で 5 / 95 ~ 95 / 5 の範囲内に設定される請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

14 金属及び金属酸化物が無機質担体に担持された請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

15 低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物が無機質担体に担持された請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

16 金属及び金属酸化物の組合せが、Cu 及び CuO、Ni 及び NiO、Ru 及び RuO<sub>2</sub>、または、Ag 及び Ag<sub>2</sub>O である請求項 1 または 2 に記載の排ガスの浄化方法。

17 低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の組合せが、MnO 及び Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO 及び Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO 及び Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO 及び Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub> 及び

M<sub>0</sub>O<sub>3</sub>、または、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCeO<sub>2</sub>である請求項1または2に記載の排ガスの浄化方法。

18 淨化処理温度が100～800℃である請求項1または2に記載の排ガスの浄化方法。

図 1 A

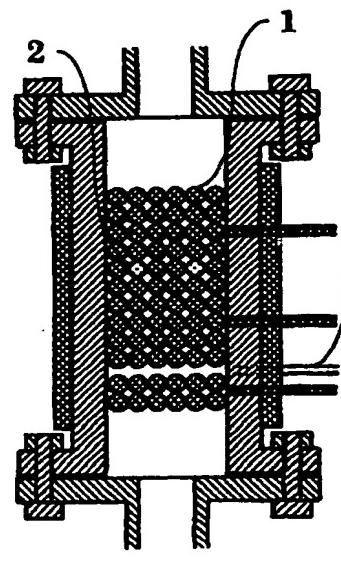


図 1 B

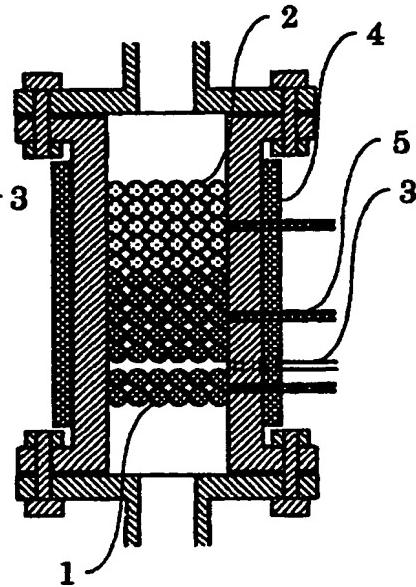


図 1 C

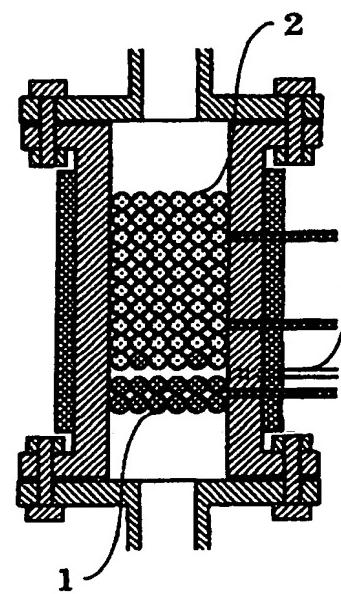


図 1 D

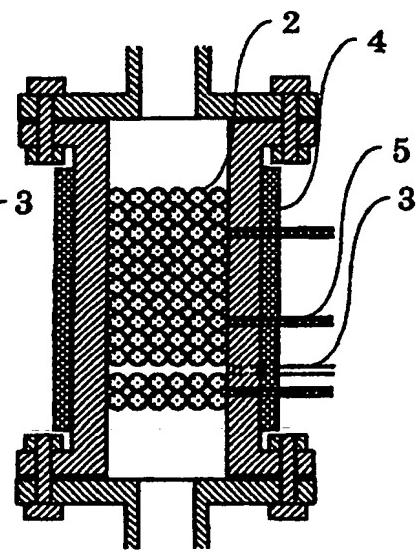


図 2 A

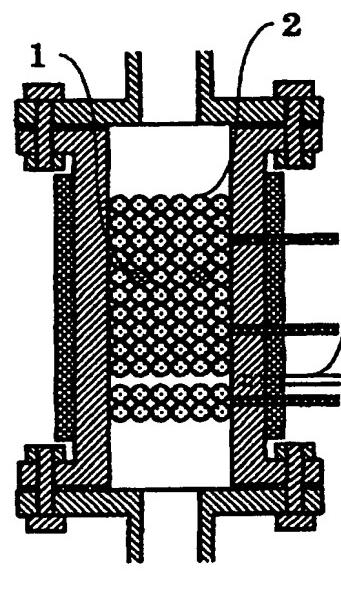


図 2 B

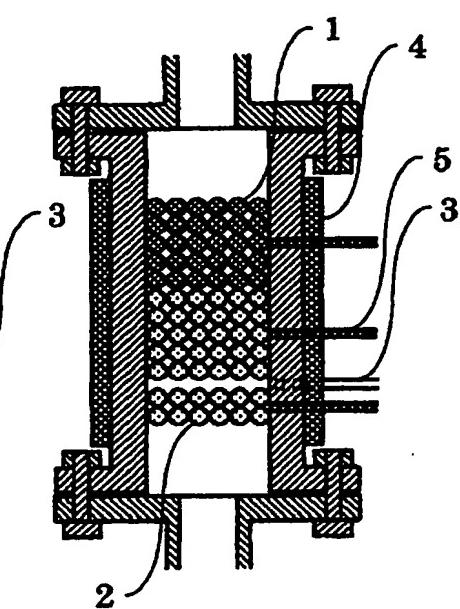


図 2 C

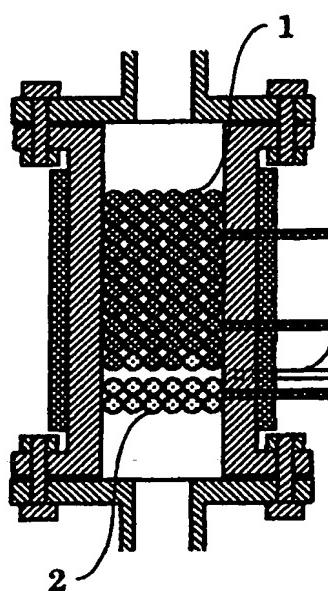


図 2 D

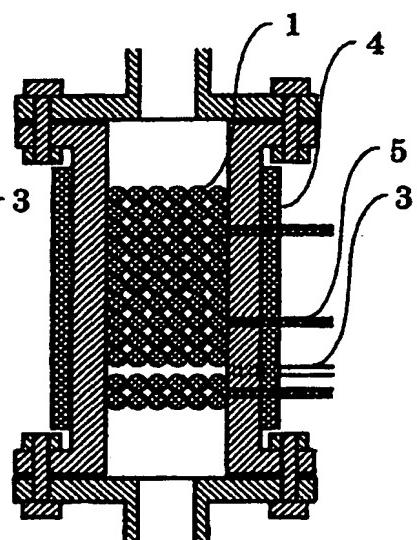
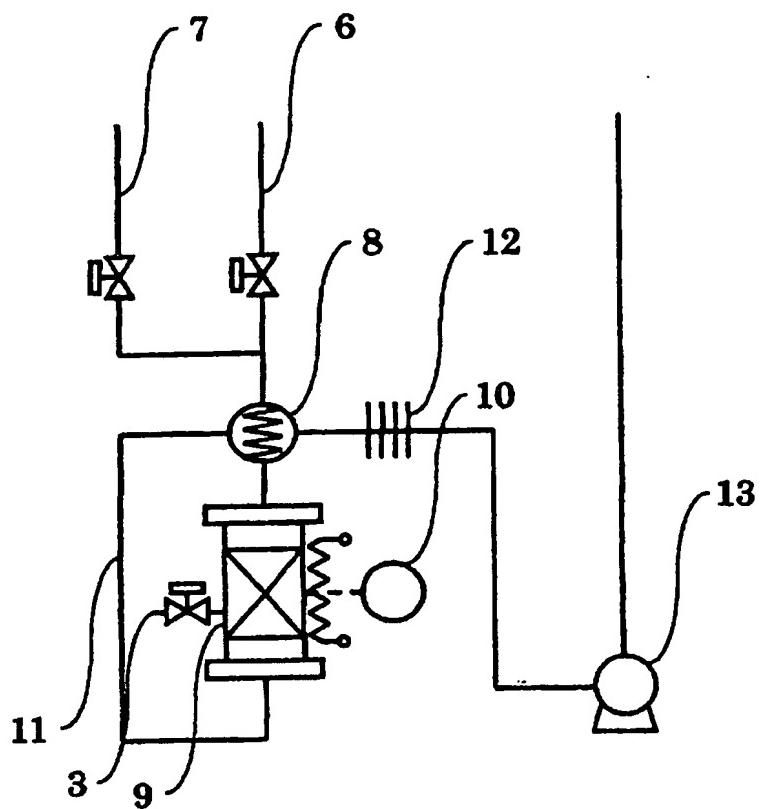


図 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06127

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/56, 53/94, 53/86, 53/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/34, B01J20/00, 21/00, 23/00, 25/00, 27/00, 38/00, F01N3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 WPI

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-185344 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25.07.95), Claims; page 2, Par. Nos. [0002] to [0007]; page 4, Par. No. [0024] (Family: none)	1,2,6-8,14, 18 3-5,9-13, 15-17
A	JP 8-257351 A (Hitachi, Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 52-106363 A (Toyo Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 September, 1977 (06.09.77), Full text (Family: none)	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 06 June, 2003 (06.06.03)	Date of mailing of the international search report 24 June, 2003 (24.06.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06127

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-285563 A (Toto Ltd.), 09 October, 1992 (09.10.92), Page 4, Par. No. [0049] (Family: none)	5
A	JP 61-274748 A (Dodensei Muki Kagobutsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), 04 December, 1986 (04.12.86), Page 1, lower left column, lines 5 to 10 (Family: none)	5
A	JP 2001-104751 A (Mitsubishi Electric Corp.), 17 April, 2001 (17.04.01), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 9-213596 A (Hitachi, Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Full text (Family: none)	1-18

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' B01D53/56, 53/94, 53/86, 53/72

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' B01D53/34

B01J20/00, 21/00, 23/00, 25/00, 27/00, 38/00  
F01N3/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2003

日本国登録実用新案公報 1994-2003

日本国実用新案登録公報 1996-2003

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-185344 A (日産自動車株式会社), 1995. 07. 25, 特許請求の範囲, 第2頁段落【0002】 -【0007】 , 第4頁段落【0024】 , (ファミリーなし)	1, 2, 6-8, 14, 18
A	J P 8-257351 A (株式会社 日立製作所), 1996. 10. 08, 全文, (ファミリーなし)	3-5, 9-13, 15-17
A	J P 52-106363 A (東洋工業株式会社), 1977. 09. 06, 全文, (ファミリーなし)	1-18
A		1-18

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

06. 06. 03

## 国際調査報告の発送日

24.06.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

中村 泰三

4Q 3128



電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C(続き)、関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*		
A	JP 4-285563 A (東陶機器株式会社), 1992. 10. 09, 第4頁段落【0049】, (ファミリーなし)	5
A	JP 61-274748 A (導電性無機化合物技術研究組合), 1986. 12. 04, 第1頁左下欄第5行-第10行, (ファミリーなし)	5
A	JP 2001-104751 A (三菱電機株式会社), 2001. 04. 17, 全文, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 9-213596 A (株式会社 日立製作所), 1997. 08. 15, 全文, (ファミリーなし)	1-18